

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-321588

(P2003-321588A)

(43) 公開日 平成15年11月14日 (2003. 11. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 8 L 23/28		C 0 8 L 23/28	4 H 0 1 7
C 0 8 F 8/20		C 0 8 F 8/20	4 J 0 0 2
	8/46		4 J 0 3 8
C 0 9 D 11/02		C 0 9 D 11/02	4 J 0 3 9
	123/28		4 J 0 4 0
		123/28	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-376495 (P2002-376495)

(22) 出願日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(31) 優先権主張番号 特願2001-400090 (P2001-400090)

(32) 優先日 平成13年12月28日 (2001. 12. 28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2002-53418 (P2002-53418)

(32) 優先日 平成14年 2 月 28 日 (2002. 2. 28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 高本 直輔

山口県岩国市飯田町 2-8-1 日本製紙
株式会社化成品開発研究所内

(72) 発明者 吉岡 英敏

山口県岩国市飯田町 2-8-1 日本製紙
株式会社化成品開発研究所内

(74) 代理人 100063484

弁理士 箕浦 清

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バインダー樹脂組成物と製造方法及びその用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ポリオレフィン系、塩ビ、ポリカーボネート、PET、ABS、ナイロン素材に対し、付着性が良好で、かつ溶剤溶解性にも優れる、新規なバインダー樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 メタロセン系触媒の共存下にプロピレンと他の α -オレフィンを共重合して得られた、示差走査型熱量計 (DSC) による融点 (Tm) が115~165℃のプロピレン系ランダム共重合体 (A) を塩素含有率が10~40重量%まで塩素化した、重量平均分子量が3000~250000である塩素化プロピレン系ランダム共重合体と安定剤及び有機溶剤を含むことを特徴とするバインダー樹脂組成物、及び/または (A) を α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物を0.1~20重量%グラフトした後、塩素含有率が10~40重量%まで塩素化した、重量平均分子量が30000~220000であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体と安定剤及び有機溶剤を含むことを特徴とするバインダー樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタロセン系触媒の共存下にプロピレンと他の α -オレフィンを共重合して得られたプロピレン系ランダム共重合体を、塩素含有率が10~40重量%まで塩素化した、重量平均分子量が3000~250000である塩素化プロピレン系ランダム共重合体と安定剤及び有機溶剤を含むことを特徴とするバインダー樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の塩素化プロピレン系ランダム共重合体が、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物を0~20重量%グラフト重合した後、塩素含有率が10~40重量%まで塩素化した、あるいは塩素含有率が10~40重量%まで塩素化した後、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物を0~20重量%グラフト重合した、重量平均分子量が30000~220000であるカルボキシ基含有塩素化ポリプロピレン系ランダム共重合体であるバインダー樹脂組成物。

【請求項3】 プロピレン系ランダム共重合体が、示差走査型熱量計(DSC)により測定した融点(T_m)が115~165℃である請求項1又は2記載のバインダー樹脂組成物。

【請求項4】 メタロセン系触媒の共存下にプロピレンと他の α -オレフィンを共重合して得られた、示差走査型熱量計(DSC)による融点(T_m)が115~165℃のプロピレン系ランダム共重合体を熱減成後、あるいは熱減成せずに、塩素含有率が10~40重量%まで塩素化した塩素化プロピレン系ランダム共重合体とする請求項1または2記載のバインダー樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】 塩素化プロピレン系ランダム共重合体が、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物を0~20重量%グラフト重合した後、塩素含有率が10~40重量%まで塩素化した、あるいは塩素含有率が10~40重量%まで塩素化した後、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物を0~20重量%グラフト重合した、カルボキシ基含有塩素化ポリプロピレン系ランダム共重合体である請求項4記載のバインダー樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】 請求項1~3いずれか1項記載のバインダー樹脂組成物を有効成分とする、ポリオレフィン系、塩ビ系、ポリカーボネート系、PET系、ABS系、ナイロン系のフィルム、シート、成型物に適用できる塗料。

【請求項7】 請求項1~3いずれか1項記載のバインダー樹脂組成物を有効成分とする、ポリオレフィン系、塩ビ系、ポリカーボネート系、PET系、ABS系、ナイロン系のフィルム、シート、成型物に適用できる印刷インキ。

【請求項8】 請求項1~3いずれか1項記載のバインダー樹脂組成物を有効成分とする、ポリオレフィン系、塩ビ系、ポリカーボネート系、PET系、ABS系、ナイロン系のフィルム、シート、成型物に適用できる接着剤。

【請求項9】 請求項1~3いずれか1項記載のバインダー樹脂組成物を有効成分とする、ポリオレフィン系、

塩ビ系、ポリカーボネート系、PET系、ABS系、ナイロン系のフィルム、シート、成型物に適用できるヒートシール剤。

【請求項10】 請求項1~3いずれか1項記載のバインダー樹脂組成物を有効成分とする、ポリオレフィン系、塩ビ系、ポリカーボネート系、PET系、ABS系、ナイロン系のフィルム、シート、成型物に適用できるプライマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンプロピレン共重合体、エチレンプロピレンジエン共重合体などのポリオレフィン系樹脂や塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート(PC)樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂、アクリルニトリルブタジエンスチレン(ABS)樹脂、ナイロン樹脂の保護又は美粧を目的として用いられるバインダー樹脂組成物及びその製造方法に関する。更に詳しくは、これらポリオレフィン系、塩ビ系、ポリカーボネート系、PET系、ABS系、ナイロン系のシートやフィルム、成型物に対し、優れた付着性やその他の物性に優れる塗料、印刷インキ、接着剤あるいはプライマー用のバインダー樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックは、軽量、防錆、デザインの自由度が広い等多くの利点があるため、近年、自動車部品、電気部品、建築資材等の材料として広く用いられている。とりわけポリオレフィン系樹脂は、価格が安く成形性・耐薬品性・耐熱性・耐水性・良好な電気特性など多くの優れた性質を有するため、工業材料として広範囲に使用されており、将来その需要の伸びも期待されている。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂は極性を有する合成樹脂と異なり、非極性でかつ結晶性のため、接着が困難であるという欠点も持ち合わせている。

【0003】これに対して、塗装や接着の前処理として、成形物の表面をプラズマ処理やガス炎処理し活性化する方法、あるいは、塩素化ポリオレフィンを主成分としたプライマー(下塗り剤)を塗装するといった方法が採られている。

【0004】自動車のポリプロピレンバンパー塗装においては、例えば、特開昭57-36128号公報、特公昭63-36624号公報に塩素化変性ポリオレフィンを主成分としたプライマー組成物が開示されている。

【0005】これら塩素化物からなるプライマーは、これまでのポリオレフィンに対する付着性は優れるものの、最近では素材の高剛性化、低温焼き付けに伴い付着性が十分得られない素材も現れ、従来の塩素化ポリオレフィン系樹脂では十分対応できていないのが現状である。

【0006】さらには、塩素化ポリオレフィン系樹脂

は、ポリプロピレン素材に対しては比較的優れた付着性を示すが、その他の素材（塩ビ、ポリカーボネート、PET、ABS、ナイロン）に対しては、付着性が十分でないのが現状である。

【0007】これまでに提案されている塩素化ポリオレフィン樹脂等は、チーグラ・ナッタ触媒を重合触媒として製造したアイソタクチックポリプロピレン（以下、IPP）を塩素化した、塩素化IPPを主成分としたものであった。

【0008】これに対して、メタロセン化合物を重合触媒として製造したシンジオタクチックポリプロピレン（以下、SPP）を塩素化した、塩素化SPPを使用した接着剤が開示されている（特許第3045498号、特開平7-18016号）。しかしながら、この塩素化SPPは、従来のチーグラ・ナッタ触媒を重合触媒として製造した塩素化IPPよりは溶剤溶解性が向上しているが、素材がポリプロピレンの場合に優れた付着性を示したのみで、その他の素材（塩ビ、ポリカーボネート、PET、ABS、ナイロン）に対しては、付着性が十分でないといった欠点を持っている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリプロピレン素材を含めた各種ポリオレフィン系、塩ビ系、ポリカーボネート系、PET系、ABS系、ナイロン系素材に対し、付着性及び耐ガソール性が良好で、かつ溶剤溶解性にも優れるバインダー樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、メタロセン系触媒の共存下にプロピレンと他の α -オレフィンを共重合して得られた、示差走査型熱量計（DSC）による融点（ T_m ）が115～165℃のプロピレン系ランダム共重合体を熱減成後、あるいは熱減成せずに直接、塩素含有率が10～40重量%まで塩素化した、重量平均分子量が3000～250000である塩素化プロピレン系ランダム共重合体であることを特徴とするバインダー樹脂組成物、及び/またはメタロセン系触媒の共存下にプロピレンと他の α -オレフィンを共重合して得られた、示差走査型熱量計（DSC）による融点（ T_m ）が115～165℃のプロピレン系ランダム共重合体を熱減成後、あるいは熱減成せずに直接、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物を0.1～20重量%グラフトした後、塩素含有率が10～40重量%まで塩素化した、重量平均分子量が30000～220000であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体であることを特徴とするバインダー樹脂組成物により上記問題点を解決するに至った。

【0011】本発明の原料であるプロピレン系ランダム共重合体は、重合触媒としてメタロセン触媒を用いて、主成分であるプロピレンと、他の α -オレフィンを共重合して得られた共重合体である。ウインテック（日本ボ

リケム（株）製）等の市販品を用いることもできる。

【0012】モノマーである他の α -オレフィンとしては、エチレン又は炭素数4以上のオレフィンからなる群から少なくとも1種を選択することができる。炭素数4以上のオレフィンとしては、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。メタロセン触媒を用いることにより、チーグラ・ナッタ触媒よりも、共重合しうるモノマーの範囲を広げることができる。

【0013】本発明で用いるメタロセン触媒とは、公知のものが使用できる。具体的には、以下に述べる成分

（A）及び（B）、さらに必要に応じて（C）を組み合わせ得られる触媒が望ましい。

成分（A）；共役五員環配位子を少なくとも一個を有する周期律表4～6族の遷移金属化合物であるメタロセン錯体。

成分（B）；化合物（B）とメタロセン錯体（A）を反応させることにより、該メタロセン錯体（A）を活性化することの出来る助触媒（イオン交換性層状ケイ酸塩）。

成分（C）；有機アルミニウム化合物。

【0014】本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、公知の方法（特開2001-206914など）で製造することができる。例えば、反応釜にプロピレン、エチレン、水素を供給しながら連続的にアルキルアルミニウムとメタロセン触媒を添加しながら製造を行う。

【0015】本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、示差走査型熱量計（以下、DSC）による融点（以下、 T_m ）が、115～165℃のものが好ましい。165℃より高いと溶剤溶解性が低下する。115℃より低いと素材への付着性が低下する。より好ましくは115～135℃の低融点プロピレン系ランダム共重合体である。尚、本発明におけるDSCによる T_m の測定方法は、セイコー社製DSC測定装置を用い、試料（約5mg）を採り200℃で5分間融解後、40℃まで10℃/minの速度で降温して結晶化した後に、更に10℃/minで200℃まで昇温して融解したときの融解ピーク温度及び融解終了温度で評価した。

【0016】本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、バンバリーミキサー、ニーダー、押し出し機等を使用し、融点以上350℃以下の温度でラジカル発生剤の存在下で熱減成したもの、あるいは熱減成しないものを、単独あるいは混合して使用しても構わない。反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中より適宜選択することが出来るが、特に有機過酸化化合物系化合物が望ましい。

【0017】上記有機過酸化化合物系化合物としては、例えば、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジラウリルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3,5,5-トリメチルシ

クロヘキサン、1,1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -シクロヘキサン、シクロヘキサノンパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエート等があげられる。

【0018】本発明の塩素化ポリプロピレン系ランダム共重合体は、上記プロピレン系ランダム重合体に塩素を導入することにより得られる。

【0019】塩素化反応は、上記プロピレン系ランダム共重合体をクロロホルム等の塩素系溶剤に溶解した後、紫外線を照射しながら、あるいは、上記有機過酸化物の存在下ガス状の塩素を吹き込むことにより行われる。

【0020】塩素含有率は、10~40重量%、好ましくは15~30重量%が最適である。この範囲より低いと、各種素材への付着性は良くなるが、有機溶剤への溶解性が低下する。また、この範囲より高いと、各種素材との付着性が低下する。尚、塩素含有率は、JIS-K7229に準じて測定した値である。

【0021】本発明で用いる塩素化プロピレン系ランダム共重合体の重量平均分子量（以下、Mw）は、3000~250000である。3000未満では樹脂の凝集力が不足し、250000を超えるとインキ及び接着剤のハンドリングが低下するため好ましくない。尚、本発明におけるMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPC、標準物質：ポリスチレン樹脂）によって測定された値である。

【0022】また、本発明のカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン系ランダム共重合体は、上記プロピレン系ランダム共重合体に α 、 β -不飽和カルボン酸及び塩素を導入することにより得られるが、その製造は次に挙げる2つの方法により製造可能である。すなわち、熱減成したプロピレン系ランダム共重合体あるいは熱減成しないプロピレン系ランダム共重合体に直接 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合させた後、塩素化反応を行う方法（第一の方法）と、塩素化反応を行った後に α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合させる方法（第二の方法）である。

【0023】以下にその具体的な製造方法を例示する。第一の方法において、まず熱減成したプロピレン系ランダム共重合体あるいは熱減成しないプロピレン系ランダム共重合体に直接 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合する方法は、ラジカル発生剤の存在下で上記樹脂を融点以上に加熱溶解して反応させる方法（熔融法）、上記樹脂を有機溶剤に溶解させた後、ラジカル発生剤の存在下で加熱攪拌して反応させる方法（溶液法）等、公知の方法によって行うことが出来る。

【0024】熔融法の場合には、バンバリーミキサー、ニーダー、押し出し機等を使用し融点以上350℃以下の

温度で短時間に反応させるので、操作が簡単であるという利点がある。

【0025】一方、溶液法に於いては、有機溶剤としてトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤を使うことが望ましいが、他にエステル系溶剤、ケトン系溶剤等を一部混合して使用しても差し支えない。反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中より適宜選択することが出来るが、特に有機過酸化物系化合物が望ましく、上記で記載した化合物が使用可能である。

10 【0026】しかしながら、溶液法の場合は α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合した後、塩素化反応をする場合には上記溶媒からクロロホルム等の塩素化溶媒に置き換える必要があるため、第一の方法では熔融法の方が好ましい。

【0027】上記カルボキシル基変性後に行われる塩素化反応は、プロピレン系ランダム共重合体または α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合したプロピレン系ランダム共重合体を、クロロホルム等の塩素系溶剤に溶解した後、紫外線を照射しながら、あるいは、上記有機過酸化物の存在下ガス状の塩素を吹き込む事により行われる。

20 【0028】第二の方法である塩素化反応を行った後 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合させる方法では、まず、プロピレン系ランダム共重合体をクロロホルム等の塩素系溶剤に溶解し、第一の方法と同様に塩素化反応を行い塩素化プロピレン系ランダム共重合体を製造した後、溶媒をトルエン、キシレン等の溶媒に変更し、次いで α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物を上記有機過酸化物の存在下でグラフト重合を行う。反応温度は50℃以上、溶媒の沸点以下の温度で実施できる。しかしながら、第二の方法は反応温度が50℃以上100℃以下では、 α 、 β -不飽和カルボン酸あるいはその無水物のグラフト重合性が低く、また、100℃以上溶剤の沸点以下では塩素化プロピレン系ランダム共重合体が脱塩酸を起こす可能性があり、第二の方法より第一の方法が好ましい。

30 【0029】第一の方法において、プロピレン系ランダム共重合体に α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合する目的は、本発明のバインダー樹脂組成物をプライマーとして使用した場合に、上塗り塗料との付着性を付与するためである。塩素化ポリオレフィン（例えばポリウレタン塗料、メラミン塗料）との付着性は良好であるが、極性の高い上塗り塗料（例えばポリウレタン塗料、メラミン塗料）との付着性はほとんどない。従って、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合することによって塩素化ポリオレフィンの極性を高めることが重要になる。使用できる α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物としては、例えば、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アコニット酸及びこれ

50

らの無水物、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、メサコン酸などが例示できるが、ポリオレフィン樹脂へのグラフト性を考慮すると無水マレイン酸が最も適している。

【0030】本発明において、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合によって導入する量は、0~20重量%が最適で、好ましくは0~10重量%である。10重量%を超えるとプライマーとして使用した場合、耐湿性が低下する傾向にある。

【0031】塩素含有率は、10~40重量%、好ましくは15~30重量%が最適である。この範囲より低いと、各種素材への付着性は良くなるが、有機溶剤への溶解性が低下する。また、この範囲より高いと、各種素材との付着性が低下する。尚、塩素含有率は、JIS-K7229に準じて測定した値である。

【0032】本発明で用いる塩素化プロピレン系ランダム共重合体及びカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体の重量平均分子量（以下、Mw）は、前者の場合には30000~250000である。3000未満では樹脂の凝集力が不足し、250000を超えるとスプレー性が低下するため好ましくない。また後者の場合には30000~220000である。30000未満では樹脂の凝集力が不足し220000を越えるとスプレー性が低下するため好ましくない。尚、本発明におけるMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPC、標準物質：ポリスチレン樹脂）によって測定された値である。

【0033】塩素化ポリオレフィンには紫外線や、高熱にさらされると脱塩酸を伴い劣化する。塩素化ポリオレフィンが脱塩酸により劣化を起こすと、樹脂の着色とともにポリプロピレン素材への付着性低下等の物性低下をはじめ、遊離する塩酸により作業環境の悪化を引き起こすことから、安定剤を添加する必要がある。この効果を得るために、樹脂成分（固形分）に対して、安定剤を0.1~5重量%添加するのが好ましい。安定剤として、エポキシ化合物が例示できる。エポキシ化合物は特に限定されないが、塩素化樹脂と相溶するものが好ましく、エポキシ当量が100から500程度のもので、一分子中のエポキシ基が1個以上有するエポキシ化合物が例示できる。たとえば、天然の不飽和基を有する植物油を過酢酸などの過酸でエポキシ化したエポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油、また、オレイン酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸等の不飽和脂肪酸をエポキシ化したエポキシ化脂肪酸エステル類。エポキシ化テトラヒドロフタレートに代表されるエポキシ化脂環化合物。ビスフェノールAや多価アルコールとエピクロロヒドリンを縮合した、例えば、ビスフェノールAグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等が例示される。また、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシ

ルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェノールポリエチレンオキサイドグリシジルエーテル等に代表されるモノエポキシ化合物類が例示される。また、ポリ塩化ビニル樹脂の安定剤として使用されている、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の金属石鹸類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチルマレート等の有機金属化合物類、ヒドロタルサイト類似化合物も使用でき、これらを併用して使用してかまわない。

【0034】本発明の組成物は、有機溶剤に溶解して用いることもできる。溶液濃度は用途により適宜選択すればよいが、溶液濃度は高すぎても低すぎても塗工作業性が損なわれるため、樹脂濃度は5~60重量%が好ましい。使用する溶剤はトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤が好ましく、他に酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、n-ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式系溶剤が使用することができる。さらには、樹脂溶液の保存安定性を高めるために、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールターシャリーブチルエーテル等のプロピレン系グリコールエーテルを、単独または2種以上混合して上記溶剤に対し1~20重量%添加する事が好ましい。

【0035】本発明のバインダー樹脂組成物を、有機溶剤に溶解させる場合の処方としては、反応溶媒であるクロロホルム等の塩素化溶媒を沸点の差を利用して上記溶媒に変換することによって可能である。また、反応の終了した反応液に、安定剤としてのエポキシ化合物等を添加した後、スクリーシャフト部に脱溶剤用吸引部を備えたベント付き押出機に供給して固形化し、上記溶剤に溶解しても良い。固形化の方法はすでに知られている公知の方法、例えば押出機の吹出口部分に水中カットペレタイザーを備えたベント付押出機、ベント付き押出機及びストランド状の樹脂をカットするペレタイザー等を使用して実施できる。

【0036】本発明にかかるバインダー樹脂組成物は、ポリオレフィン系、塩ビ系、ポリカーボネート系、PET系、ABS系、ナイロン系のフィルム、シート、成型物に適用できる塗料、印刷インキ、接着剤及びプライマーとして用いることができる。そのままコーティングして用いてもよいが、本発明の効果を損なわない範囲で、溶剤、顔料、その他の添加剤を加えて用いてもよい。また、該組成物はそれだけでバランスのとれた塗膜物性を示すが、必要であれば環化ゴム、石油樹脂、クマロンイ

ンデン樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂などをさらに添加して用いても差し支えない。特に、本発明のバインダー樹脂組成物が 30 wt % 以上含有することが好ましい。

【0037】

【作用】メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体の特徴の一つは、従来のチーグラマー・ナッタ触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体よりも融点・ガラス転移点が低いといった特徴がある。したがって、塩素含有率を低くしても溶剤溶解性が良く、さらに、融点が低いことで低温焼き付け時の付着性が良くなったものと考えられる。

【0038】また、メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体の特徴として分子量分布が非常に狭い ($M_w / M_n \approx 2$ 以下) ことが上げられる。さらには、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合する場合は、有機過酸化物等を使用するため、従来のチーグラマー・ナッタ触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体では必ず分子量の低下、即ち低分子量成分が生成するが、メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体では、その生成がほとんどないこともあらたに判明したものである。

【0039】本発明においては明確な理由は分からないが、メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体は、従来のチーグラマー・ナッタ触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体とは異なり、ポリオレフィン系素材以外に塩ビ系、ポリカーボネート系、PET系、ABS系、ナイロン系等幅広い素材に対し、優れた付着性を示すことを見いだした。また、低分子量成分の少ないメタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体を用いることによって、耐ガソール性が良好になったものと考えられる。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれによって限定されるものではない。

【0041】【実施例-1】メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体 (プロピレン約97%-エチレン約3%) (日本ポリケム株式会社製 MFR=2.0g/10min $T_m=125^\circ\text{C}$) をバレル温度 350°C に設定した二軸押出機に供給して熱減成を行い、 190°C における熔融粘度が約 $1500\text{mPa}\cdot\text{s}$ のプロピレン系ランダム共重合体を得た。この樹脂500gをガラスライニングされた反応釜に投入した。5Lのクロロホルムを加え、 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下、紫外線を照射しながらガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中3点抜き取りを行い、溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去した。その後、トルエン/シクロヘキサン=70/30 (重量比) で置換し、安定剤としてエビコート828 (油化シエ

ルエポキシ (株) 製) を対樹脂2重量%添加して、樹脂濃度20重量%の塩素化プロピレン系ランダム共重合体樹脂溶液を得た。樹脂の物性を表1に示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。

【0042】【実施例-2】メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体 (プロピレン約97%-エチレン約3%) (ウインテック、日本ポリケム (株) 製 MFR=2.0g/10min $T_m=125^\circ\text{C}$) 500gをガラスライニングされた反応釜に投入した。5Lのクロロホルムを加え、 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下、紫外線を照射しながらガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中3点抜き取りを行い、溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去した。その後、トルエン/シクロヘキサン=70/30 (重量比) で置換し、安定剤としてエピオールTB (日本油脂 (株) 製) を対樹脂2重量%添加して、樹脂濃度20重量%の塩素化プロピレン系ランダム共重合体樹脂溶液を得た。樹脂の物性を表1に示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。

【0043】【実施例-3】メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体 (プロピレン約97%-エチレン約3%) (日本ポリケム株式会社製 MFR=2.0g/10min $T_m=125^\circ\text{C}$) をバレル温度 350°C に設定した二軸押出機に供給して熱減成を行い、 190°C における熔融粘度が約 $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ のプロピレン系ランダム共重合体を得た。この樹脂500gを攪拌器、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた4つフラスコ中で 190°C に加熱溶解させた。フラスコ内の窒素置換を10分間行った後、攪拌しながら無水マレイン酸25gを約5分かけて投入し、ラジカル発生剤としてジセブチルパーオキシド2gを約30分間かけて滴下した。さらに30分間反応を継続した後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら未反応の無水マレイン酸を取り除いた。次にこの生成物をガラスライニングされた反応釜に投入し、5Lのクロロホルムを加え、 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下、紫外線を照射しながらガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去した後、トルエン/シクロヘキサン=70/30 (重量比) で置換し無水マレイン酸で変性された塩素化プロピレン系ランダム共重合体の20重量%溶液を得た。安定剤としてエビコート828 (油化シエルエポキシ (株) 製) を対樹脂4%添加した。樹脂の物性を表1に示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。

【0044】【実施例-4】 $L/D=3.4$ 、 $\phi=40\text{mm}$ の二軸押出機に、メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体 (プロピレン約97%-エチレン約3%) (日本ポリケム株式会社製 MFR=7.0g/10min $T_m=125^\circ\text{C}$) 500g、無水マレイン酸30g、ジク

ミルパーオキサイド15gを投入した。滞留時間は10分、バレル温度は180℃（第1バレル～第7バレル）として反応し、第7バレルにて脱気を行い、未反応の無水マレイン酸を除去し無水マレイン酸変性プロピレン系ランダム共重合体を得た。この樹脂500gをグラスライニングされた反応釜に投入し、5Lのクロロホルムを加え、2kg/cm²の圧力下、紫外線を照射しながらガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで除去し、トルエン/シクロヘキサン=70/30（重量比）で置換し無水マレイン酸で変性された塩素化プロピレン系ランダム共重合体の20重量%溶液を得た。安定剤としてそれぞれエビオールSB（日本油脂（株）製）を対樹脂4%添加した。樹脂の物性を表1に示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。

【0045】〔比較例-1〕チーグラー・ナッタ触媒を重合触媒として製造したアイソタクチックポリプロピレン（IPP）をバレル温度350℃に設定した二軸押出機に供給して熱減成を行い、190℃における熔融粘度が約2000mPa・sのIPPを得た。この樹脂500gを用い、実施例1と同様にして、樹脂濃度20重量%の塩素化IPP樹脂溶液を得た。樹脂の物性を表1に示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。

【0046】〔比較例-2〕シンジオタクチックポリプロピレン（SPP MFR=3.7g/10min）500gを用い、実施例1と同様にして、樹脂濃度20重量%の塩素化SPP樹脂溶液を得た。樹脂の物性を表1に示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。

【0047】〔比較例-3〕チーグラー・ナッタ触媒を重合触媒として製造したアイソタクチックポリプロピレン（IPP）をバレル温度350℃に設定した二軸押出機に供給して熱減成を行い、190℃における熔融粘度が約2000mPa・sのIPPを得た。この樹脂500gを用い、実施例2と同様にして、樹脂濃度20重量%の無水マレイン酸で変性された塩素化IPP樹脂溶液を得た。樹脂の物性を表1に示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。

【0048】〔比較例-4〕シンジオタクチックポリプロピレン（SPP MFR=3.7g/10min）をバレル温度350℃に設定した二軸押出機に供給して熱減成を行い、190℃における熔融粘度が約2000mPa・sのSPPを得た。この樹脂500gを実施例2と同様にして、樹脂濃度20重量%の無水マレイン酸で変性された塩素化SPP樹脂溶液を得た。樹脂の物性を表1に示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。

【0049】〔比較例-5〕実施例1において、安定剤

を添加せずに、樹脂濃度20重量%の塩素化プロピレン系ランダム共重合体樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を1ヶ月室温で放置しておいたところ、いずれの樹脂溶液も赤褐色に変色した。

【0050】〔樹脂物性の測定方法〕

・MFR（Melt Flow Rate）

JIS-K-6758ポリプロピレン試験方法のメルトフローレート（条件：230℃、加重2.16kgf）により測定した。

・Tm

セイコー社製DSC測定装置を用い、試料（約5mg）を採り、200℃で5分間融解した。その後、40℃まで10℃/minの速度で降温して結晶化した後に、更に10℃/minで200℃まで昇温して、融解したときの融解ピーク温度及び融解終了温度で評価した。

・塩素含有率

JIS-K7229に準じて測定。

・重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）

GPC（標準物質：ポリスチレン樹脂）によって測定。

また、表中Mw/Mnは、分子量分布を示す。

【0051】〔液状試験〕得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置し、液状、外観を目視により評価した。

評価基準

○：1ヶ月後も、液状、外観に変化がない。

△：1ヶ月後、赤褐色に変色。

×：1ヶ月後、ゲル化。

【0052】〔プライマー試験〕実施例-3、4及び比較例-3、4より得られた樹脂溶液（固分20%）100gと二酸化チタン20gをサンドミルで3時間混練した後、0.4フールドカップで13～15秒/20℃になるようにキシレンで粘度調整を行い、超高剛性PP板（TX-933A、三菱化学（株）製）、塩ビ、ポリカーボネート（PC）、PET、ABS、ナイロン-6にエアースプレーガンによって膜厚が約10μmになるように塗装した。次に、2液硬化型ウレタン塗料を塗装した（膜厚約30μm）。80℃で30分乾燥し、室温にて24時間放置し物性評価を行った。プライマー試験結果を表2に示す。

・付着性

塗面上に1mm間隔で素地に達する100個の基盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180°方向に引き剥し、塗膜の残存する程度で判定した。

・耐ガンホール性

塗装板をレギュラーガソリン/エタノール=9/1（v/v）に120分浸漬し塗膜の状態を観察した。

良好；塗膜に異常のない状態

不良；塗膜に異常のある状態

・耐水性

40℃の温水に塗装板を240時間浸漬し、塗膜の状態と付着性を調べた。

良好；全く剥離がない場合

不良；剥離が生じた場合

【0053】〔接着性試験〕

・ヒートシール試験

得られた樹脂溶液（固形分20wt%）をコーティングロッド#14で未処理PP、塩ビ、PETに塗工した。24時間室温で乾燥した後、塗工面を重ね合わせ、80℃の1kg/cm²で2秒間の圧着条件でヒートシールを行った。24時間後、テンシロンにて180° 剥離強度（g/cm）を測定した（引っ張り速度：50mm/min）。接着性試験結果を表3に示す。

【0054】〔インキ試験〕得られた樹脂溶液（固形分20wt%）100gと二酸化チタン20gをサンドミルで3時間練肉した後、#3ザーンカップで25～30秒/20℃の粘度になるようにトルエンで希釈しインキを調整した。得ら*

表1 樹脂の物性、液状試験

	塩素含有率 (wt%)	無水マレイン酸 (wt%) (対塩素化樹脂)	平均分子量			液状 試験
			Mw	Mn	Mw/Mn	
実1-1	20.5	—	49800	26200	1.90	○
-2	24.3		49700	26000	1.91	○
-3	32.0		49800	26200	1.90	○
実2-1	19.5	—	190000	104000	1.83	○
-2	25.0		191000	104000	1.83	○
-3	31.0		190000	103000	1.84	○
実3-1	16.8	3.9	50800	27800	1.83	○
-2	19.5	3.5	52400	27600	1.90	○
-3	26.1	3.3	53000	27400	1.93	○
実4-1	16.0	5.0	120000	62500	1.92	○
-2	20.8	5.3	125000	64000	1.95	○
-3	25.1	5.1	123000	62400	1.97	○
比1-1	20.2	—	—	—	—	×
-2	24.5		200000	68000	2.95	○
-3	31.5		210000	71000	2.94	○
比2-1	20.2	—	198000	101500	1.95	○
-2	30.5		198000	101000	1.96	○
-3	33.0		199000	101000	1.97	○
比3-1	15.2	3.8	—	—	—	×
-2	18.6	3.5	60000	27400	2.19	○
-3	26.0	3.4	60000	27400	2.19	○
比4-1	17.6	3.7	58000	29300	1.98	○
-2	22.6	3.4	58000	29100	1.99	○
-3	26.5	3.3	57800	29200	1.98	○
比5-1	20.0	—	190000	104000	1.83	△
-2	25.5		191000	104000	1.83	△
-3	31.5		190000	103000	1.84	△

注：比較例1-1及び比較例3-1は、製造直後の樹脂溶液がプリン状のため、分子量は測定できなかった。

【0056】

【表2】

*れたインキについて、粘着テープ剥離試験とヒートシール試験を行った。インキ試験結果を表4に示す。

・粘着テープ剥離試験

ヒートシール試験と同様な方法で、未処理PP、塩ビ、PETにインキを塗工した。24時間室温で乾燥した後、セロファン粘着テープをインキ塗工面に貼り付け、一気に剥がした時の塗工面の状態を調べた。

評価基準

良好：剥がれが全くない状態

10 不良：剥がれがある状態

・ヒートシール試験

接着性試験と同じ。

【0055】

【表1】

表2. プライマー試験結果

	素 材							
	P P			塩ビ	P C	P E T	A B S	ナイロン
	付着性 (/100)	耐ガソ ール性	耐水性	付着性 (/100)	付着性 (/100)	付着性 (/100)	付着性 (/100)	付着性 (/100)
実3-1	100	良好	良好	100	100	100	100	100
-2	100	良好	良好	100	100	100	100	100
-3	100	良好	良好	100	100	100	100	100
実4-1	100	良好	良好	100	100	100	100	100
-2	100	良好	良好	100	100	100	100	100
-3	100	良好	良好	100	100	100	100	100
比3-1	—	—	—	—	—	—	—	—
-2	100	良好	良好	50	30	0	70	0
-3	100	不良	良好	30	10	0	50	0
比4-1	100	良好	良好	70	50	0	50	20
-2	100	良好	良好	60	0	0	50	20
-3	100	良好	良好	20	0	0	20	0

注：比較例3-1は、製造直後の樹脂溶液がプリン状のため、各試験は実施できなかった。

【0057】

20 【表3】

表3. 接着性試験結果

	ヒートシール強度 (g/cm)		
	P P 素材	塩ビ素材	P E T 素材
実1-1	860	830	830
-2	780	770	750
-3	690	710	650
実2-1	900	820	780
-2	880	700	750
-3	730	680	660
実3-1	1200	1050	1100
-2	1000	1000	1050
-3	850	920	900
実4-1	1300	1350	1400
-2	1100	1200	1380
-3	900	1140	1220
比1-1	—	—	—
-2	500	30	0
-3	400	0	0
比2-1	600	200	50
-2	500	100	30
-3	350	0	0
比3-1	—	—	—
-2	700	50	0
-3	600	0	0
比4-1	1000	30	10
-2	800	10	0
-3	650	0	0
比5-1	780	400	300
-2	680	200	280
-3	600	180	100

注：比較例1-1及び比較例3-1は、製造直後の樹脂溶液がプリン状のため、試験は実施できなかった。

【0058】

【表4】

表4. インキ試験結果

	粘着テープ剥離			ヒートシール強度 (g/cm)		
	PP素材	塩ビ素材	PET素材	PP素材	塩ビ素材	PET素材
実1-1	良好	良好	良好	650	680	630
-2	良好	良好	良好	590	600	530
-3	良好	良好	良好	450	460	420
実2-1	良好	良好	良好	700	720	750
-2	良好	良好	良好	500	700	700
-3	良好	良好	良好	400	660	650
実3-1	良好	良好	良好	900	1000	1050
-2	良好	良好	良好	850	940	980
-3	良好	良好	良好	700	880	950
実4-1	良好	良好	良好	1000	1100	1200
-2	良好	良好	良好	920	1050	1100
-3	良好	良好	良好	780	1000	1150
比1-1	—	—	—	—	—	—
-2	良好	不良	不良	400	0	0
-3	良好	不良	不良	320	0	0
比2-1	良好	不良	不良	580	100	30
-2	良好	不良	不良	410	40	0
-3	良好	不良	不良	290	0	0
比3-1	—	—	—	—	—	—
-2	良好	不良	不良	530	0	0
-3	良好	不良	不良	440	0	0
比4-1	良好	不良	不良	680	0	0
-2	良好	不良	不良	510	0	0
-3	良好	不良	不良	450	0	0
比5-1	良好	良好	良好	540	200	200
-2	良好	良好	良好	480	50	250
-3	不良	不良	不良	230	0	0

注：比較例1-1及び比較例3-1は、製造直後の樹脂溶液がプリン状のため、試験は実施できなかった。

【0059】

【発明の効果】表1よりメタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体の塩素化物は、塩素含有率が低くても液状が良好である。また、表2よりメタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体の塩素化物は、従来のチーグラ-・ナッタ触媒を重合触媒として製造したIPPの塩素化物より耐ガンホール性が良好である。さらに、表2～4よりメタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピ

レン系ランダム共重合体の塩素化物は、ポリプロピレン素材のみならず、塩ビ、ポリカーボネート、PET、ABS、ナイロン等の素材に対しても良好な付着性を示している。従って、この塩素化プロピレン系ランダム共重合体及び/またはカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン系ランダム共重合体を含むバインダー樹脂組成物が、産業上有用であり、特に、塗料、接着剤、ヒートシール剤、印刷インキ、プライマー用に有効であることが分かる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 9 D 151/06

C 0 9 D 151/06

4 J 1 0 0

C 0 9 J 123/28

C 0 9 J 123/28

151/06

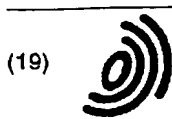
151/06

C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

Z

F ターム(参考) 4H017 AA04 AC17 AD06
4J002 BB201 BB211 BN051 EA016
EA026 EA056 EC036 ED026
EE036 EH036 GH01 GJ01
HA05
4J038 CB171 CP061 GA06 GA12
KA06 MA07 MA13 MA14 NA12
PC08
4J039 AD01 AD17 AF02 BE12 CA04
EA48
4J040 DA181 DL061 DL101 GA03
GA07 JA02 LA01 LA02 LA06
MA10
4J100 AA02Q AA03P AA04Q AA16Q
AA17Q AA19Q CA04 CA11
CA31 DA01 DA24 FA10 HA21
HA57 HB04 HE22 HG09 JA01
JA03 JA07



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 469 035 A1**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:
20.10.2004 Bulletin 2004/43

(51) Int Cl.7: **C08L 23/28, C08F 8/22,
C09D 123/28, C09J 123/28**

(21) Application number: **02793360.5**

(86) International application number:
PCT/JP2002/013345

(22) Date of filing: **20.12.2002**

(87) International publication number:
WO 2003/057778 (17.07.2003 Gazette 2003/29)

(84) Designated Contracting States:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**

(30) Priority: **28.12.2001 JP 2001400090
28.02.2002 JP 2002053418**

(71) Applicant: **Nippon Paper Industries Co., Ltd.
Tokyo 114-0002 (JP)**

(72) Inventors:
• **Komoto, Naosuke,
c/o Res. Lab. of Chemicals Dev.
Iwakuni-shi, Yamaguchi 740-0003 (JP)**
• **Yoshioka, Hidetoshi,
Res. Lab. of Chem. Develop.
Iwakuni-shi, Yamaguchi 740-0003 (JP)**

(74) Representative:
**TER MEER STEINMEISTER & PARTNER GbR
Mauerkircherstrasse 45
81679 München (DE)**

(54) **BINDER RESIN COMPOSITIONS, PRODUCTION PROCESS, AND USE THEREOF**

(57) The invention provides a novel binder resin composition with good adherence onto prime materials of polyolefin, poly(vinyl chloride), polycarbonate, PET, ABS and nylon, and also with excellent solvent solubility.

A binder resin composition characterized by being chlorinated propylenic random copolymer with weight average molecular weight of 3000 to 250000, wherein propylenic random copolymer with melting point (Tm) measured by differential scanning calorimeter (DSC) of 115 to 165°C obtained by copolymerizing propylene with other α -olefin in the coexistence of metallocene type catalyst is chlorinated to chlorine content of 10 to 40% by weight, after thermal degradation or directly without thermal degradation, and/or a binder resin com-

position characterized by containing carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer with weight average molecular weight of 30000 to 220000, wherein propylenic random copolymer with melting point (Tm) measured by differential scanning calorimeter (DSC) of 115 to 165°C obtained by copolymerizing propylene with other α -olefin in the coexistence of metallocene type catalyst is grafted with α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride in amounts of 0.1 to 20% by weight, after thermal degradation or directly without thermal degradation, and then chlorinated to chlorine content of 10 to 40% by weight, stabilizer and organic solvent.

EP 1 469 035 A1

Description

Technical field

5 [0001] The present invention relates to a binder resin composition to be used for the purpose of protection or beautiful ornament of polyolefinic resins such as polypropylene, polyethylene, ethylene-propylene copolymer and ethylene-propylene-diene copolymer, vinyl chloride resin, polycarbonate (PC) resin, poly(ethylene terephthalate) (PET) resin, acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) resin and nylon resin, and method for the production thereof. In more detail, it relates to a binder resin composition for paint, printing ink, adhesive or primer that exhibits excellent adherence and
10 other physical properties to sheets, films and moldings of these polyolefin, poly(vinyl chloride), polycarbonate, PET, ABS and nylon.

Background technologies

15 [0002] Because of many advantages of light weight, antirust, broad degree of freedom for design, etc., in recent years, plastics are used extensively as materials for automotive parts, electrical parts, building materials, etc. Above all, because of low price and many excellent properties such as moldability, chemical resistance, heat resistance, water resistance, good electrical characteristics, polyolefinic resins are used in a wide range as industrial materials and the growth of demand is also expected in future. Different from synthetic resins with polarity, however, polyolefinic resin is
20 nonpolar and crystalline, hence it has also a drawback of difficult adhesion with it.

[0003] For this reason, as a pretreatment for painting and adhesion, method of providing plasma treatment or gas flame treatment onto the surface of moldings to activate, or method of painting primer (undercoating agent) having chlorinated polyolefin as a major component is adopted.

[0004] For the painting of polypropylene bumper of automobiles, for example, primer compositions having chlorinated modified polyolefin as a major component are disclosed in Japanese Unexamined Patent Publication No. Sho 57-36128 and Japanese Patent Publication No. Sho 63-36624.

[0005] With these primers comprising chlorinated products, the adherence onto polyolefin having been produced hitherto is excellent, but, it is the present situation that, with the advent of high-modularization of prime material and low-temperature baking in recent years, prime materials that give insufficient adherence are seen, making it impossible
30 to correspond sufficiently with conventional chlorinated polyolefinic resins.

[0006] Furthermore, it is the present situation that the chlorinated polyolefinic resins exhibit relatively excellent adherence onto polypropylene prime material, but the adherence is insufficient onto other prime materials (poly(vinyl chloride), polycarbonate, PET, ABS and nylon).

[0007] The chlorinated polyolefin resins etc. having been proposed hitherto were those having chlorinated isotactic polypropylene (hereinafter IPP), wherein IPP produced by using Ziegler-Natta catalyst as a polymerization catalyst was chlorinated, as a major component.
35

[0008] Whereas, an adhesive that uses chlorinated syndiotactic polypropylene (hereinafter SPP), wherein SPP produced by using metallocene compound as a polymerization catalyst was chlorinated is disclosed (Japanese Patent No. 3045498 and Japanese Unexamined Patent Publication No. Hei 7-18016). However, this chlorinated SPP has
40 more improved solvent solubility than that of conventional chlorinated IPP produced by using Ziegler-Natta catalyst as a polymerization catalyst, but it exhibited excellent adherence only when the prime material is polypropylene and it has a drawback of insufficient adherence onto other prime materials (poly(vinyl chloride), polycarbonate, PET, ABS and nylon).

[0009] The purpose of the invention is to provide a binder resin composition with good adherence and gasohol resistance to various polyolefins including polypropylene prime material, poly(vinyl chloride), polycarbonate, PET, ABS
45 and nylon prime materials and also with excellent solvent solubility.

Disclosure of the invention

50 [0010] The inventors have come to solve the problems aforementioned with a binder resin composition characterized by being chlorinated propylenic random copolymer with weight average molecular weight of 3000 to 250000, wherein propylenic random copolymer with melting point (T_m) measured by differential scanning calorimeter (DSC) of 115 to 165°C obtained by copolymerizing propylene with other α -olefin in the coexistence of metallocene type catalyst was chlorinated to chlorine content of 10 to 40% by weight, after thermal degradation or directly without thermal degradation,
55 and/or a binder resin composition characterized by being carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer with weight average molecular weight of 30000 to 220000, wherein propylenic random copolymer with melting point (T_m) measured by differential scanning calorimeter (DSC) of 115 to 165°C obtained by copolymerizing propylene with other α -olefin in the coexistence of metallocene type catalyst was grafted with α,β -unsaturated carbox-

yllic acid or its anhydride, after thermal degradation or directly without thermal degradation, and then chlorinated to chlorine content of 10 to 40% by weight.

[0011] The propylenic random copolymer being raw material of the invention is a copolymer obtained by copolymerizing propylene being major component with other α -olefin using metallocene catalyst as a polymerization catalyst. Commercial products such as Wintech (from Nippon Polychem Co., Ltd.) can also be used.

[0012] For the other α -olefin being comonomer, at least one kind can be selected from ethylene or a group consisting of olefins with number of carbon atoms of 4 or more. As the olefins with number of carbon atoms of 4 or more, 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-penten 1-octene, etc. can be mentioned. By using metallocene catalyst, the range of copolymerizable comonomers can be widened over Ziegler-Natta catalyst.

[0013] For the metallocene catalyst to be used in the invention, publicly known one can be used. Concretely, such catalyst obtainable by combining components (A) and (B), and, if need be, additionally (C) described below is preferable.

[0014] Component (A): Metallocene complex being a compound of transition metal that belongs to groups 4 to 6 in the periodic table having at least one of conjugate 5-membered ring ligand.

[0015] Component (B): Cocatalyst capable of activating said metallocene complex (A) by reacting compound (B) with metallocene complex (A) (ion-exchangeable stratified silicate).

[0016] Component (C): Organic aluminum compound.

[0017] The propylenic random copolymer of the invention can be produced by publicly known methods (Japanese Unexamined Patent Publication No. 2001-206914 etc.). For example, while supplying propylene, ethylene and hydrogen into the reactor and while continuously adding alkyl aluminum and metallocene catalyst, the production is performed.

[0018] The propylenic random copolymer of the invention is preferable to have melting point (hereinafter T_m) measured by differential scanning calorimeter (hereinafter DSC) of 115 to 165°C. If higher than 165°C, then the solvent solubility decreases. If lower than 115°C, then the adherence onto prime materials decreases. More preferable is low-melting point propylenic random copolymer with 115 to 135°C. Besides, in the measuring method of T_m by DSC in the invention, the evaluation was made with both peak temperature of melting and end temperature of melting at the time when sample (ca. 5mg) was taken and molten for 5 minutes at 200°C, and, after lowering the temperature to 40°C at a rate of 10°C/min to crystallize, the temperature was raised further to 200°C at a rate of 10°C/min to melt, using DSC measurement apparatus from Seiko Co.

[0019] For the propylenic random copolymer of the invention, it doesn't matter whether one thermally degraded at a temperature above melting point and below 350°C in the presence of radical generator or one without thermal degradation is used solely or by mixing, employing Banbury mixer, kneader, extruder or the like. The radical generator to be used for the reaction can be selected appropriately from publicly known ones, but, in particular, organic peroxide type compound is desirable.

[0020] As said organic peroxide type compounds, for example, di-t-butyl peroxide, dicumyl peroxide, t-butylcumyl peroxide, benzoyl peroxide, dilauryl peroxide, cumene hydroperoxide, t-butyl hydroperoxide, 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexane, 1,1-bis(t-butylperoxy)cyclohexane, cyclohexanone peroxide, t-butylperoxy benzoate, t-butylperoxy isobutyrate, t-butylperoxy-3,5,5-trimethyl hexanoate, t-butylperoxy-2-ethyl hexanoate, t-butylperoxyisopropyl carbonate, cumylperoxy octoate, etc. are mentioned.

[0021] The chlorinated propylenic random copolymer of the invention can be obtained by introducing chlorine to said propylenic random copolymer. The chlorination reaction is conducted by dissolving said propylenic random copolymer into chlorine-based solvent such as chloroform, and then by blowing-in gaseous chlorine while irradiating ultraviolet rays or in the presence of said organic peroxide.

[0022] The chlorine content is optimum to be 10 to 40% by weight, preferably 15 to 30% by weight. If lower than this range, then the adherence onto various prime materials becomes better, but the solubility into organic solvent decreases. Also, if higher than this range, then the adherence onto various prime materials decreases. Besides, the chlorine content is a value measured according to JIS-K7229.

[0023] The weight average molecular weight (hereinafter M_w) of the chlorinated propylenic random copolymer to be used in the invention is 3000 to 250000. If under 3000, the cohesion of resin is insufficient, and, if over 250000, then the handlings of ink and adhesive are lowered, which is unpreferable. Besides, the M_w in the invention is a value measured by means of gel permeation chromatography (hereinafter GPC, standard substance: polystyrene resin).

[0024] Moreover, the carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer of the invention can be obtained by introducing α,β -unsaturated carboxylic acid and chlorine to said propylenic random copolymer and the production thereof is possible by two methods mentioned below; namely, a method (first method) wherein, after directly graft polymerizing α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride onto thermally degraded propylenic random copolymer or propylenic random copolymer without thermal degradation, the chlorination reaction is conducted, and a method (second method) wherein, after the chlorination reaction, α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride is graft polymerized.

[0025] In following, concrete methods for the production will be exemplified. In the first method, first the method of directly graft copolymerizing α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride onto thermally degraded propylenic random copolymer or propylenic random copolymer without thermal degradation can be performed by publicly known methods of a method (melt method) wherein said resin is molten by heating above melting point in the presence of radical generator to react, a method (solution method) wherein said resin is dissolved into organic solvent and then the solution is stirred under heating in the presence of radical generator to react, and the like.

[0026] In the case of the melt method, the reaction is conducted for a short time at a temperature above melting point and below 350°C employing Banbury mixer, kneader, extruder or the like, hence it has an advantage of simple manipulation.

[0027] On the other hand, in the case of the solution method, aromatic solvent such as toluene or xylene is used desirably as an organic solvent, but, besides, it may also be safe to use ester solvent, ketonic solvent or the like by mixing partially. The radical generator to be used for the reaction can be selected appropriately from publicly known ones, but, in particular, organic peroxide type compound is desirable and compounds listed above can be used.

[0028] However, in the case of the second method, when conducting the chlorination reaction after α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride was graft copolymerized, it is required to replace said solvent with chlorinating solvent such as chloroform, hence, in the first method, melt method is more preferable.

[0029] Said chlorination reaction to be conducted after carboxyl group modification is performed by dissolving propylenic random copolymer or propylenic random copolymer graft copolymerized with α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride into chlorine-based solvent such as chloroform and then by blowing-in gaseous chlorine while irradiating ultraviolet rays or in the presence of said organic peroxide.

[0030] In the method wherein, after the chlorination reaction, α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride is graft polymerized being the second method, first, propylenic random copolymer is dissolved into chlorine-based solvent such as chloroform and the chlorination reaction is conducted similarly to the first method to produce chlorinated propylenic random copolymer, then solvent is changed to a solvent such as toluene or xylene, and α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride is graft copolymerized in the presence of said organic peroxide. The reaction can be carried out at a temperature above 50°C and below the boiling point of solvent. However, in the second method, the graft polymerizability of α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride is low at the reaction temperature above 50°C and below 100°C, and the chlorinated propylenic random copolymer has a potential to cause the de-hydrochloric acid above 100°C and below the boiling point of solvent. Hence the first method is more preferable than the second method.

[0031] The purpose of graft copolymerizing α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride onto propylenic random copolymer in the first method is to afford the adherence to upper coating paint when using the binder resin composition of the invention as a primer. The chlorinated polyolefin has originally low polarity, hence, when using as a primer (undercoating agent) as it is, the adherence onto PP prime material is good, but little adherence is seen onto high-polar upper coating paints (e.g. polyurethane paint and melamine paint). Hence it becomes important to enhance the polarity of chlorinated polyolefin by graft copolymerizing α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride. As usable α,β -unsaturated carboxylic acids or their anhydrides, for example, maleic acid, citraconic acid, itaconic acid, aconitic acid and their anhydrides, acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid, mesaconic acid, etc. are exemplified, but, when considering the grafting ability onto polyolefin resin, maleic anhydride is most suitable.

[0032] In the invention, the amount to be introduced by graft copolymerizing α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride is optimum to be 0 to 20% by weight and preferable is 0 to 10% by weight. If over 10% by weight, the moisture resistance tends to decrease when using as a primer.

[0033] The chlorine content is optimum to be 10 to 40% by weight, preferably 15 to 30% by weight. If lower than this range, then the adherence onto various prime materials becomes better, but the solubility into organic solvent decreases. Also, if higher than this range, then the adherence onto various prime materials decreases. Besides, the chlorine content is a value measured according to JIS-K7229.

[0034] The weight average molecular weight (hereinafter Mw) of the chlorinated propylenic random copolymer and the carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer to be used in the invention is 3000 to 250000 in the former. If under 3000, the cohesion of resin is insufficient, and, if over 250000, then the spraying property decreases, which is unpreferable. Also in the case of the latter, it is 30000 to 220000. If under 30000, the cohesion of resin is insufficient, and, if over 220000, then the spraying property decreases, which is unpreferable. Besides, the Mw in the invention is a value measured by means of gel permeation chromatography (hereinafter GPC, standard substance: polystyrene resin).

[0035] The chlorinated polyolefin accompanies the de-hydrochloric acid to degrade when exposing to ultraviolet rays or high temperature. When the chlorinated polyolefin causes the degradation by de-hydrochloric acid, decreased physical properties such as decreased adherence onto polypropylene prime material as well as coloring of resin, and aggravation of working environment due to freed hydrochloric acid are caused. From these facts, it is required to add a stabilizer. For obtaining this effect, it is preferable to add 0.1 to 5% by weight of stabilizer based on the resin component (solids). As the stabilizer, epoxy compound can be exemplified. The epoxy compound is not particularly restricted, but

one compatible with chlorinated resin is preferable and such epoxy compound with epoxy equivalent of around 100 to 500 and with one or more epoxy groups in a molecule can be exemplified. For example, epoxidated soybean oil and epoxidated linseed oil epoxidated natural vegetable oils with unsaturated group with peracid such as peracetic acid, epoxidated fatty acid esters epoxidated unsaturated fatty acids such as oleic acid, tall oil fatty acid and soybean oil fatty acid, epoxidated alicyclic compounds represented by epoxidated tetrahydrophthalate, condensation products of bisphenol A and polyhydric alcohols with epichlorohydrin, for example, bisphenol A glycidyl ether, ethylene glycol glycidyl ether, propylene glycol glycidyl ether, glycerol polyglycidyl ether, sorbitol polyglycidyl ether, etc. can be exemplified. Moreover, monoepoxy compounds represented by butyl glycidyl ether, 2-ethylhexyl glycidyl ether, decyl glycidyl ether, stearyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, phenyl glycidyl ether, sec-butylphenyl glycidyl ether, tert-butylphenyl glycidyl ether, phenol polyethylene oxide glycidyl ether, etc. are exemplified. Moreover, metallic soaps such as calcium stearate and lead stearate used as stabilizers for poly(vinyl chloride) resin, organometallic compounds such as dibutyl tin dilaurate and dibutyl maleate and hydrotalcite compounds can also be used, and it may be safe to use these in combination.

[0036] The composition of the invention can also be used after dissolved into organic solvent. The solution concentration may be selected appropriately depending on the uses, but, the coating workability is injured at either too high or too low solution concentration, hence the resin concentration is preferable to be 5 to 60% by weight. For the solvent to be used, aromatic solvents such as toluene and xylene are preferable, and, besides, ester solvents such as ethyl acetate and butyl acetate, ketonic solvents such as methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone, aliphatic solvents such as n-hexane and heptane, alicyclic solvents such as cyclohexane, methylcyclohexane and ethylcyclohexane can be used. In addition, for enhancing the preservative stability of resin solution, it is preferable to add alcohols such as methanol, ethanol and isopropyl alcohol, propylenic glycol ethers such as propylene glycol methyl ether, propylene glycol ethyl ether and propylene glycol tertiary-butyl ether solely or by mixing two or more kinds in amounts of 1 to 20% by weight based on said solvent. The recipe when dissolving the binder resin composition of the invention into organic solvent is possible by converting the chlorinating solvent such as chloroform being reaction solvent to said solvent using the difference of boiling point. Also, it may be safe that, after epoxy compound etc. were added to the reaction liquor having finished the reaction as stabilizers, it is fed to a vent extruder equipped with solvent-removing suction portion at screw shaft section to solidify and then dissolved into said solvent. The solidification can be carried out by the methods already known publicly, for example, by using vent extruder equipped with underwater cutting pelletizer at blow-off opening portion of extruder, vent extruder and pelletizer that cuts strand-like resin, etc.

[0037] The binder resin composition according to the invention can be used as a paint, printing ink, adhesive and primer applicable to films, sheets and moldings of polyolefin, poly(vinyl chloride), polycarbonate, PET, ABS and nylon. It may be used by coating as it is, but solvent, pigment and other additives may be added within a range not injuring the effect of the invention. Moreover, although said composition exhibits balanced physical properties of coated film by itself, it may be safe to use by further adding cyclized rubber, petroleum resin, cumarone-indene resin, chlorinated polyolefin resin, acrylic resin, alkyd resin, etc., if need be. In particular, it is preferable to contain the binder resin composition of the invention in amounts of 30% or more by weight.

Embodiment to put the invention into practice

[0038] One of the features of the propylenic random copolymer produced by using metallocene catalyst as a polymerization catalyst is that it has a lower melting point-glass transition point than that of the propylenic random copolymer produced by using conventional Ziegler-Natta catalyst as a polymerization catalyst. It is considered therefore that, even if making the chlorine content low, the solvent solubility is good, and additionally, due to lower melting point, the adherence at the time of low-temperature baking becomes good.

[0039] Moreover, it is mentioned that, as a feature of the propylenic random copolymer produced by using metallocene catalyst as a polymerization catalyst, the molecular weight distribution is very narrow ($M_w/M_n = \text{ca. } 2 \text{ or less}$). **[0040]** Furthermore, it has also newly become clear that, in the case of the propylenic random copolymer produced by using conventional Ziegler-Natta catalyst as a polymerization catalyst, decrease in the molecular weight, that is, formation of low-molecular weight components is caused inevitably, but, in the case of the propylenic random copolymer produced by using metallocene catalyst as a polymerization catalyst, formation thereof is little, because organic peroxide etc. are used when graft copolymerizing α, β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride.

[0041] In the invention, although no distinct reason is seen, it has been found that, different from the propylenic random copolymer produced by using conventional Ziegler-Natta catalyst as a polymerization catalyst, the propylenic random copolymer produced by using metallocene catalyst as a polymerization catalyst exhibits excellent adherence onto wide range of prime materials such as poly(vinyl chloride), polycarbonate, PET, ABS and nylon, besides polyolefinic prime materials. Moreover, it is considered that, by using the propylenic random copolymer with less low-molecular weight components, produced by using metallocene catalyst as a polymerization catalyst, the gasohol resistance became good.

[0042] In following, the invention will be illustrated concretely based on examples, but the invention is not confined thereto.

[Example-1]

[0043] A propylenic random copolymer (propylene ca. 97% - ethylene ca. 3%) (from Nippon Polychem Co., Ltd., MFR = 2.0g/10min, Tm = 125°C) produced by using metallocene catalyst as a polymerization catalyst was fed into a double shaft extruder set at a barrel temperature of 350°C to degrade thermally, thus obtaining a propylenic random copolymer with melt viscosity at 190°C of about 1500mPa·s. In a glass-lined reactor were put 500g of this resin. After 5L of chloroform were added, gaseous chlorine was blown-in from the bottom of reactor under a pressure of 2kg/cm², while irradiating ultraviolet rays to chlorinate. On the way, 3-point samplings were made and chloroform being solvent was distilled off by evaporator. Thereafter, replacement was made with toluene/cyclohexane = 70/30 (weight ratio) and Epicote 828 (from Yuka-Shell Epoxy Co., Ltd.) was added in amounts of 2% by weight based on resin as a stabilizer to obtain resin solutions of chlorinated propylenic random copolymer with resin concentration of 20% by weight. The physical properties of the resins are shown in Table 1. The resin solutions obtained were allowed to stand for one month at room temperature, but no changes were seen in the liquid state and appearance.

[Example-2]

[0044] In a glass-lined reactor were put 500g of propylenic random copolymer (propylene ca. 97% - ethylene ca. 3%) (Wintech, from Nippon Polychem Co., Ltd., MFR = 2.0g/10min, Tm = 125°C) produced by using metallocene catalyst as a polymerization catalyst. After 5L of chloroform were added, gaseous chlorine was blown-in from the bottom of reactor under a pressure of 2kg/cm², while irradiating ultraviolet rays to chlorinate. On the way, 3-point samplings were made and chloroform being solvent was distilled off by evaporator. Thereafter, replacement was made with toluene/cyclohexane = 70/30 (weight ratio) and Epiol TB (from Nippon Oil and Fats Co., Ltd.) was added in amounts of 2% by weight based on resin as a stabilizer to obtain resin solutions of chlorinated propylenic random copolymer with resin concentration of 20% by weight. The physical properties of the resins are shown in Table 1. The resin solutions obtained were allowed to stand for one month at room temperature, but no changes were seen in the liquid state and appearance.

[Example-3]

[0045] A propylenic random copolymer (propylene ca. 97% - ethylene ca. 3%) (from Nippon Polychem Co., Ltd., MFR = 2.0g/10min, Tm = 125°C) produced by using metallocene catalyst as a polymerization catalyst was fed into a double shaft extruder set at a barrel temperature of 350°C to degrade thermally, thus obtaining a propylenic random copolymer with melt viscosity at 190°C of about 2000mPa·s. In a four-neck flask attached with stirrer, condenser, thermometer and dropping funnel, 500g of this resin was molten by heating at 190°C. After nitrogen replacement in flask was performed for 10 minutes, 25g of maleic anhydride were put-in over about 5 minutes while stirring, and 2g of di-t-butyl peroxide were added dropwise over about 30 minutes as a radical generator. After the reaction was continued further for 30 minutes, unreacted maleic anhydride was removed while reducing the pressure in flask with aspirator. Next, this product was put in a glass-lined reactor, and, after 5L of chloroform were added, gaseous chlorine was blown-in from the bottom of reactor under a pressure of 2kg/cm², while irradiating ultraviolet rays to chlorinate. On the way, samplings were made and chloroform being solvent was distilled off by evaporator, respectively. Then, replacement was made with toluene/cyclohexane = 70/30 (weight ratio) to obtain 20% by weight solutions of chlorinated propylenic random copolymer modified with maleic anhydride. Epicote 828 (from Yuka-Shell Epoxy Co., Ltd.) was added in amounts of 4% by weight based on resin as a stabilizer. The physical properties of the resins are shown in Table 1. The resin solutions obtained were allowed to stand for one month at room temperature, but no changes were seen in the liquid state and appearance.

[Example-4]

[0046] In a double shaft extruder with L/D = 34 and ϕ = 40mm were put 500g of propylenic random copolymer (propylene ca. 97% - ethylene ca. 3%) (from Nippon Polychem Co., Ltd., MFR = 7.0g/10min, Tm = 125°C) produced by using metallocene catalyst as a polymerization catalyst, 500g of maleic anhydride and 15g of dicumyl peroxide. The reaction was conducted making the retention time 10 minutes and barrel temperature 180°C (first barrel through seventh barrel) and deaeration was made at the seventh barrel to remove unreacted maleic anhydride, thus obtaining maleic anhydride-modified propylenic random copolymer. In a glass-lined reactor were put 500g of this resin, and, after 5L of chloroform were added, gaseous chlorine was blown-in from the bottom of reactor under a pressure of 2kg/cm²,

while irradiating ultraviolet rays to chlorinate. On the way, samplings were made and chloroform being solvent was distilled off by evaporator, respectively. Then, replacement was made with toluene/cyclohexane = 70/30 (weight ratio) to obtain 20% by weight solutions of chlorinated propylenic random copolymer modified with maleic anhydride. Epil SB (from Nippon oil and Fats Co., Ltd.) was added respectively in amounts of 4% based on resin as a stabilizer. The physical properties of the resins are shown in Table 1. The resin solutions obtained were allowed to stand for one month at room temperature, but no changes were seen in the liquid state and appearance.

[Comparative example-1]

[0047] An isotactic polypropylene (IPP) produced by using Ziegler-Natta catalyst as a polymerization catalyst was fed into a double shaft extruder set at a barrel temperature of 350°C to degrade thermally, thus obtaining an IPP with melt viscosity at 190°C of about 2000mPa·s. Using 500g of this resin, resin solutions of chlorinated IPP with resin concentration of 20% by weight were obtained, similarly to Example 1. The physical properties of the resins are shown in Table 1. The resin solutions obtained were allowed to stand for one month at room temperature, but no changes were seen in the liquid state and appearance.

[Comparative example-2]

[0048] Using 500g of syndiotactic polypropylene (SPP, MFR = 3.7g/10min), resin solutions of chlorinated SPP with resin concentration of 20% by weight were obtained, similarly to Example 1. The physical properties of the resins are shown in Table 1. The resin solutions obtained were allowed to stand for one month at room temperature, but no changes were seen in the liquid state and appearance.

[Comparative example-3]

[0049] An isotactic polypropylene (IPP) produced by using Ziegler-Natta catalyst as a polymerization catalyst was fed into a double shaft extruder set at a barrel temperature of 350°C to degrade thermally, thus obtaining an IPP with melt viscosity at 190°C of about 2000mPa·s. Using 500g of this resin, resin solutions of maleic anhydride-modified chlorinated IPP with resin concentration of 20% by weight were obtained, similarly to Example 2. The physical properties of the resins are shown in Table 1. The resin solutions obtained were allowed to stand for one month at room temperature, but no changes were seen in the liquid state and appearance.

[Comparative example-4]

[0050] A syndiotactic polypropylene (SPP, MFR = 3.7g/10min) was fed into a double shaft extruder set at a barrel temperature of 350°C to degrade thermally, thus obtaining a SPP with melt viscosity at 190°C of about 2000mPa·s. From 500g of this resin, resin solutions of maleic anhydride-modified chlorinated SPP with resin concentration of 20% by weight were obtained, similarly to Example 2. The physical properties of the resins are shown in Table 1. The resin solutions obtained were allowed to stand for one month at room temperature, but no changes were seen in the liquid state and appearance.

[Comparative example-5]

[0051] In Example 1, without adding a stabilizer, resin solutions of chlorinated propylenic random copolymer with resin concentration of 20% by weight were obtained. When these resin solutions were allowed to stand for one month at room temperature, all of resin solutions discolored into reddish brown.

[Measuring method of physical properties of resin]

· MFR (Melt flow rate)

[0052] Measurement was made according to Melt Flow Rate in JIS-K-6758 Testing Method of Polypropylene (conditions: 230°C, load 2.16kgf).

· TM

[0053] The evaluation was made with both peak temperature of melting and end temperature of melting at the time when sample (ca. 5mg) was taken and molten for 5 minutes at 200°C, and then, after lowering the temperature to 40°C

EP 1 469 035 A1

at a rate of 10°C/min to crystallize, the temperature was raised further to 200°C at a rate of 10°C/min to melt, using DSC measurement apparatus from Seiko Co.

- Chlorine content

[0054] Measurement was made according to JIS-K-7229.

- Weight average molecular weight (Mw) and number average molecular weight (Mn)

[0055] Measurement was made by means of GPC (standard substance: polystyrene resin). Moreover, in the table, Mw/Mn shows the molecular weight distribution.

[Test of liquid state]

[0056] The resin solution obtained was allowed to stand for one month at room temperature, and the liquid state and appearance were evaluated visually.

Criterion for evaluation

[0057]

O: No changes in the liquid state and appearance, even after one month.

Δ: Discoloration into reddish brown, after one month.

×: Gelation, after one month.

[Primer test]

[0058] After 100g of each of resin solutions (solids 20%) obtained from Examples 3 and 4 and Comparative examples 3 and 4 and 20g of titanium dioxide were kneaded for 3 hours in a sand mill, viscosity was adjusted with xylene so as to give 13 to 15 seconds/20°C through Ford cup No.4, and the mixture was painted onto an ultrahigh modulus PP plate (TX-933A, from Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), poly(vinyl chloride) (PVC), polycarbonate (PC), PET, ABS or nylon-6 by air spray gun so as the film thickness to become about 10μm. Next, cure type two-component urethane paint was painted (film thickness ca. 30μm), which was dried for 30 minutes at 80°C and, after allowed to stand for 24 hours at room temperature, the physical properties were evaluated. The results of primer test are shown in Table 2.

- Adherence

[0059] On the coated surface, 100 cross-cuts that reach the base were made at intervals of 1 mm, and cellophane adhesive tape was adhered closely thereon. Then, it was peeled off in the direction of 180° to judge with the extent of remaining coated film.

- Gasohol resistance: The painted plate was soaked into regular gasoline/ethanol = 9/1 (v/v) for 120 minutes to observe the state of coated film.

Good: State of no abnormality in the coated film

No good: State of abnormality in the coated film

- Water resistance: The painted plate was soaked into warm water of 40°C for 240 hours to examine the state of coated film and adherence.

Good: Case of entirely no peeling

No good: Case of peeling caused

[Adhesiveness test]

- Heat seal test

[0060] Each of the resin solutions (solids 20 wt.%) obtained was coated onto an untreated PP, poly(vinyl chloride) (PVC) or PET with coating rod #14. After dried for 24 hours at room temperature, coated surfaces were superposed and heat sealed under the press conditions of 2 sec, 80°C and 1 kg/cm². After 24 hours, 180° peeling strength (g/cm) was measured with Tensilon (pulling speed: 50mm/min). The results of adhesiveness test are shown in Table 3.

EP 1 469 035 A1

[Ink test]

[0061] After 100g of each of resin solutions (solids 20 wt.%) obtained and 20g of titanium dioxide were milled for 3 hours in a sand mill, the mixture was diluted with toluene so as the viscosity to become 25 to 30 seconds/20°C through #3 Zahn cup to prepare ink. With the ink obtained, adhesive tape peeling test and heat seal test were performed. The results of ink test are shown in Table 4.

· Adhesive tape peeling test

[0062] By the similar method to heat seal test, ink was coated onto an untreated PP, poly(vinyl chloride) (PVC) or PET. After dried for 24 hours at room temperature, cellophane adhesive tape was stuck onto ink-coated surface, and the state of coated surface when peeling off at a stroke was examined.

Criterion for evaluation

[0063]

Good: State of entirely no peeling

No good: State of peeling caused

· Heat seal test

[0064] Same as adhesiveness test.

Table 1

Physical properties of resin and test of liquid state						
	Chlorine content (wt.%)	Maleic anhydride (wt. %)(based on chlorinated resin)	Average molecular weight			Test of liquid state
			Mw	Mn	Mw/Mn	
Ex.1-1	20.5	-	49800	26200	1.90	○
- 2	24.3		49700	26000	1.91	○
-3	32.0		49800	26200	1.90	○
Ex.2-1	19.5	-	190000	104000	1.83	○
- 2	25.0		191000	104000	1.83	○
-3	31.0		190000	103000	1.84	○
Ex.3-1	16.8	3.9	50800	27800	1.83	○
- 2	19.5	3.5	52400	27600	1.90	○
-3	26.1	3.3	53000	27400	1.93	○
Ex.4-1	16.0	5.0	120000	62500	1.92	○
- 2	20.8	5.3	125000	64000	1.95	○
-3	25.1	5.1	123000	62400	1.97	○
Comp.1-1	20.2	-	-	-	-	×
- 2	24.5		200000	68000	2.95	○
-3	31.5		210000	71000	2.94	○
Comp.2-1	20.2	-	198000	101500	1.95	○
- 2	30.5		198000	101000	1.96	○
-3	33.0		199000	101000	1.97	○
Comp.3-1	15.2	3.8	-	-	-	×
- 2	18.6	3.5	60000	27400	2.19	○

EP 1 469 035 A1

Table 1 (continued)

Physical properties of resin and test of liquid state						
	Chlorine content (wt.%)	Maleic anhydride (wt. %)(based on chlorinated resin)	Average molecular weight			Test of liquid state
			Mw	Mn	Mw/Mn	
-3	26.0	3.4	60000	27400	2.19	○
Comp.4-1	17.6	3.7	58000	29300	1.98	○
- 2	22.6	3.4	58000	29100	1.99	○
-3	26.5	3.3	57800	29200	1.98	○
Comp.5-1	20.0	-	190000	104000	1.83	Δ
- 2	25.5		191000	104000	1.83	Δ
- 3	31.5		190000	103000	1.84	Δ
Note: With Comparative example 1-1 and Comparative example 3-1, the molecular weight could not be measured, since the resin solutions immediately after production were pudding-like.						

Table 2

Results of primer test									
	Prime material								
	PP			Water resistance	PVC	PC	PET	ABS	Nylon
	Adherence (/100)	Gasohol resistance	Adherence (/100)						
Ex. 3-1 -2 -3	100	Good	Good	100	100	100	100	100	100
	100	Good	Good	100	100	100	100	100	100
	100	Good	Good	100	100	100	100	100	100
Ex. 4-1 -2 -3	100	Good	Good	100	100	100	100	100	100
	100	Good	Good	100	100	100	100	100	100
	100	Good	Good	100	100	100	100	100	100
Comp. 3-1 -2 -3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	100	Good	Good	50	30	30	0	70	0
	100	No good	Good	30	10	10	0	50	0
Comp. 3-1 -2 -3	100	Good	Good	70	50	50	0	50	20
	100	Good	Good	60	0	0	0	50	20
	100	Good	Good	20	0	0	0	20	0
Note: With Comparative example 3-1, each test could not be carried out, since the resin solution immediately after production was pudding-like.									

Table 3

Results of adhesiveness test			
	Heat seal strength (g/cm)		
	PP prime material	PVC prime material	PET prime material
Ex.1-1	860	830	830
- 2	780	770	750
- 3	690	710	650
Ex.2-1	900	820	780
- 2	880	700	750
- 3	730	680	660
Ex.3-1	1200	1050	1100
- 2	1000	1000	1050
- 3	850	920	900
Ex.4-1	1300	1350	1400
- 2	1100	1200	1380
- 3	900	1140	1220
Comp.1-1	-	-	-
- 2	500	30	0
- 3	400	0	0
Comp.2-1	600	200	50
- 2	500	100	30
- 3	350	0	0
Comp.3-1	-	-	-
- 2	700	50	0
- 3	600	0	0
Comp.4-1	1000	30	10
- 2	800	10	0
- 3	650	0	0
Comp.5-1	780	400	300
- 2	680	200	280
- 3	600	180	100
Note: With Comparative example 1-1 and Comparative example 3-1, the tests could not be carried out, since the resin solutions immediately after production were pudding-like.			

Table 4

Results of ink test						
	Peeling with adhesive tape			Heat seal strength (g/cm)		
	PP prime material	PVC prime material	PET prime material	PP prime material	PVC prime material	PET prime material
Ex.1-1	Good	Good	Good	650	680	630
- 2	Good	Good	Good	590	600	530
- 3	Good	Good	Good	450	460	420
Ex.2-1	Good	Good	Good	700	720	750
- 2	Good	Good	Good	500	700	700
- 3	Good	Good	Good	400	660	650

EP 1 469 035 A1

Table 4 (continued)

Results of Ink test						
	Peeling with adhesive tape			Heat seal strength (g/cm)		
	PP prime material	PVC prime material	PET prime material	PP prime material	PVC prime material	PET prime material
Ex.3-1	Good	Good	Good	900	1000	1050
- 2	Good	Good	Good	850	940	980
- 3	Good	Good	Good	700	880	950
Ex.4-1	Good	Good	Good	1000	1100	1200
- 2	Good	Good	Good	920	1050	1100
- 3	Good	Good	Good	780	1000	1150
Comp.1-1	-	-	-	-	-	-
- 2	Good	No good	No good	400	0	0
- 3	Good	No good	No good	320	0	0
Comp.2-1	Good	No good	No good	580	100	30
- 2	Good	No good	No good	410	40	0
- 3	Good	No good	No good	290	0	0
Comp.3-1	-	-	-	-	-	-
- 2	Good	No good	No good	530	0	0
- 3	Good	No good	No good	440	0	0
Comp.4-1	Good	No good	No good	680	0	0
- 2	Good	No good	No good	510	0	0
- 3	Good	No good	No good	450	0	0
Comp.5-1	Good	Good	Good	540	200	200
- 2	Good	Good	Good	480	50	250
- 3	No good	No good	No good	230	0	0
Note: With Comparative example 1-1 and Comparative example 3-1, the tests could not be carried out, since the resin solutions immediately after production were pudding-like.						

Utilizability in the industry

[0065] From Table 1, the chlorinated products of propylenic random copolymer produced by using metallocene catalyst as a polymerization catalyst have good liquid state, even if the chlorine content may be low. Moreover, from Table 2, the chlorinated products of propylenic random copolymer produced by using metallocene catalyst as a polymerization catalyst have better gasohol resistance than that of the chlorinated products of IPP produced by using conventional Ziegler-Natta catalyst as a polymerization catalyst. Furthermore, from Tables 2 through 4, the chlorinated products of propylenic random copolymer produced by using metallocene catalyst as a polymerization catalyst exhibit good adherence not only onto polypropylene prime material, but also onto prime materials of poly(vinyl chloride), polycarbonate, PET, ABS, nylon, etc. It can be seen therefore that the binder resin compositions containing these chlorinated propylenic random copolymers and/or carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymers are useful in the industry and, in particular, effective for paint, adhesive, heat sealing agent, printing ink and primer.

Claims

1. A binder resin composition **characterized by** containing chlorinated propylenic random copolymer with weight average molecular weight of 3000 to 250000, wherein propylenic random copolymer obtained by copolymerizing propylene with other α -olefin in the coexistence of metallocene type catalyst is chlorinated to chlorine content of 10 to 40% by weight, stabilizer and organic solvent.
2. A binder resin composition, wherein the chlorinated propylenic random copolymer of Claim 1 is a carboxyl group-

containing chlorinated propylenic random copolymer with weight average molecular weight of 30000 to 220000, graft polymerized with α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride in amounts of 0 to 20% by weight and then chlorinated to chlorine content of 10 to 40% by weight, or chlorinated to chlorine content of 10 to 40% by weight and then graft polymerized with α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride in amounts of 0 to 20% by weight.

- 5 3. The binder resin composition of Claim 1 or 2, wherein the propylenic random copolymer has a melting point (T_m) measured by differential scanning calorimeter (DSC) of 115 to 165°C.
- 10 4. A method of producing binder resin composition of Claim 1 or 2, using the chlorinated propylenic random copolymer, wherein propylenic random copolymer with melting point (T_m) measured by differential scanning calorimeter (DSC) of 115 to 165°C obtained by copolymerizing propylene with other α -olefin in the coexistence of metallocene type catalyst is chlorinated to chlorine content of 10 to 40% by weight, after thermal degradation or without thermal degradation.
- 15 5. A method of producing binder resin composition of Claim 4, wherein the chlorinated propylenic random copolymer is a carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer graft polymerized with α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride in amounts of 0 to 20% by weight and then chlorinated to chlorine content of 10 to 40% by weight, or chlorinated to chlorine content of 10 to 40% by weight and then graft polymerized with α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride in amounts of 0 to 20% by weight.
- 20 6. A paint applicable to films, sheets and moldings of polyolefin, poly(vinyl chloride), polycarbonate, PET, ABS and nylon, having the binder resin composition of any of Claims 1 to 3 as an effective component.
- 25 7. A printing ink applicable to films, sheets and moldings of polyolefin, poly(vinyl chloride), polycarbonate, PET, ABS and nylon, having the binder resin composition of any of Claims 1 to 3 as an effective component.
8. An adhesive applicable to films, sheets and moldings of polyolefin, poly(vinyl chloride), polycarbonate, PET, ABS and nylon, having the binder resin composition of any of Claims 1 to 3 as an effective component.
- 30 9. A heat sealing agent applicable to films, sheets and moldings of polyolefin, poly(vinyl chloride), polycarbonate, PET, ABS and nylon, having the binder resin composition of any of Claims 1 to 3 as an effective component.
- 35 10. A primer applicable to films, sheets and moldings of polyolefin, poly(vinyl chloride), polycarbonate, PET, ABS and nylon, having the binder resin composition of any of Claims 1 to 3 as an effective component.
- 40
- 45
- 50
- 55

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08L23/28, C08F8/22, C09D123/28, C09J123/28 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08L23/28, C08F8/22, C09D123/28, C09J123/28 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-114961 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), All references (Family: none)	1-10
X	JP 11-315185 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 16 November, 1999 (16.11.99), All references & JP 3045498 B2 & WO 00/42103 A1 & EP 1065245 A1	1-10
Y	JP 11-302324 A (Daiso Co., Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), All references (Family: none)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 02 April, 2003 (02.04.03)		Date of mailing of the international search report 15 April, 2003 (15.04.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13345

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-222320 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 31 August, 1993 (31.08.93), Full description (Family: none)	1-10
Y	EP 148346 A2 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 17 July, 1985 (17.07.85), All references & JP 60-99138 A & US 4755553 A & JP 88036624 B2 & EP 148346 B1	1-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKÉWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.